

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-012399

(43)Date of publication of application : 16.01.1996

(51)Int.Cl.

C04B 24/26
C04B 24/42
// C04B103:32
C04B103:50

(21)Application number : 06-154839

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 06.07.1994

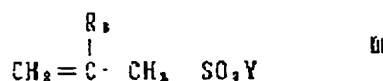
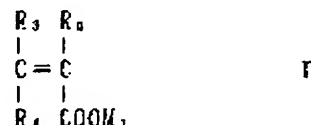
(72)Inventor : YAMATO FUJIO
SHIMODA MASARO
KITAGAWA KAZUE

(54) ADMIXTURE COMPOSITION FOR CONCRETE PRODUCT

(57)Abstract:

PURPOSE: To lower concrete viscosity, to decrease surface bubbles and to improve compaction by allowing an admixture composition to consist of a copolymer obtained by polymerizing a specific monomer and a monomer selected between two kinds of compounds and a defoaming agent.

CONSTITUTION: A copolymer A having the weight-average molecular weight of 3000-1000000 is obtained by polymerizing the monomer (a) expressed by formula I and one or more kinds of the monomers selected from the compounds expressed by formulas II and III in the mol ratio of (a)/(b)=0.1/100-100/100. The copolymer A and the defoaming agent B such as dimethyl polysiloxane are blended in the ratio (weight ratio of solid matter) of A/B=100/0.01-5.0. In the formula I, each of R1 and R2 is hydrogen or methyl, m1 is 0-2, AO is a 2-3C oxyalkylene, (n) is 110-300, X is H or a 1-3C alkyl. In the formulas II and III, each of R3-R5 is H, methyl or (CH2)m2COOM2, R6 is H or methyl, each of M1, M2 and Y is H, an alkali metal, alkaline earth metal, ammonium, an alkylammonium or a substituted alkyl ammonium and m2 is 0-2.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3290304

[Date of registration] 22.03.2002

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-12399

(43) 公開日 平成8年(1996)1月16日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C04B 24/26	F			
	H			
24/42	A			
// C04B103:32				
103:50				

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全10頁)

(21) 出願番号 特願平6-154839

(22) 出願日 平成6年(1994)7月6日

(71) 出願人 000000918
花王株式会社
東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 倭 富士桜
和歌山県和歌山市江南129-4

(72) 発明者 下田 政朗
和歌山県和歌山市楠本1-87

(72) 発明者 北川 和重
和歌山県和歌山市栗427-1

(74) 代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54) 【発明の名称】 コンクリート製品用混和剤組成物

(57) 【要約】

【構成】 炭素数2~3のオキシアルキレン基 110~300モルを導入したポリアルキレングリコールモノエステル系単量体(a)とアクリル酸系単量体、不飽和ジカルボン酸系単量体及びアリルスルホン酸系単量体の中から選ばれる1種以上の単量体(b)とを重合して得られる共重合体(イ)および消泡剤(ロ)を必須成分とするコンクリート製品用混和剤組成物。

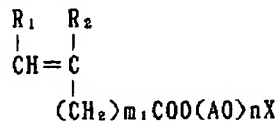
【効果】 表面気泡の低減が顕著であり、表面美観が著しく改善されたため、表面気泡の補修不要たり、更に、遠心時間の短縮が可能となるため、生産の合理化が計れる。

【特許請求の範囲】

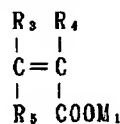
【請求項 1】 下記的一般式(A) で表される単量体(a) と下記的一般式(B)及び(C) で表される化合物の中から選ばれる 1 種以上の単量体(b) とを重合して得られる共重合体 (イ) および消泡剤 (ロ) を必須成分とするコンクリート製品用混和剤組成物。

【化 1】

一般式(A)



一般式(B)



(式中、 $R_3 \sim R_5$: 水素、メチル基、 $(CH_2)_{m_2} COOM_2$

R_6 : 水素、メチル基

M_1, M_2, Y : 水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、アルキルアンモニウムまたは置換アルキルアンモニウム

m_2 : 0 ~ 2 の整数

を表す。)

【請求項 2】 共重合体 (イ) を構成する単量体(a)、単量体(b) の反応単位が、単量体(a) / 単量体(b) = 0.1 / 100 ~ 100 / 100 (モル比) である請求項 1 記載のコンクリート製品用混和剤組成物。

【請求項 3】 共重合体 (イ) の重量平均分子量 (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法 / ポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算) が 3,000 ~ 1,000,000 である請求項 1 又は 2 記載のコンクリート製品用混和剤組成物。

【請求項 4】 共重合体 (イ) と消泡剤 (ロ) の配合比が、(イ) / (ロ) = 100 / 0.01 ~ 5.0 (固形分重量比) である請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載のコンクリート製品用混和剤組成物。

【請求項 5】 消泡剤 (ロ) の主成分がジメチルポリシロキサンである請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載のコンクリート製品用混和剤組成物。

【請求項 6】 消泡剤 (ロ) の主成分がポリアルキレングリコール脂肪酸エステルである請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載のコンクリート製品用混和剤組成物。

【請求項 7】 振動機による締め固めを行うコンクリート製品の製造に用いることを特徴とする請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載のコンクリート製品用混和剤組成物。

【請求項 8】 重力加速度 3G ~ 60G の遠心力を加えて成型するコンクリート製品の製造に用いることを特徴とす

(式中、 R_1, R_2 : 水素、メチル基

m_1 : 0 ~ 2 の整数

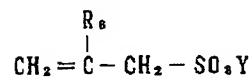
AO : 炭素数 2 ~ 3 のオキシアルキレン基

n : 110 ~ 300 の整数

X : 水素または炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を表す。)

【化 2】

一般式(C)



る請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載のコンクリート製品用混和剤組成物。

【請求項 9】 振動機を使用しないで高流動コンクリートの状態で充填成型するコンクリート製品の製造に用いることを特徴とする請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載のコンクリート製品用混和剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はコンクリート製品用混和剤組成物に関する。更に詳しくは、コンクリート二次製品の製造時に使用するコンクリート混和剤として用いられ、振動締め固め製品や高流動充填コンクリート製品の表面に発生する気泡の低減および遠心力による締め固め製品の製造において、コンクリートの締め固め性を向上させ、成型時間の短縮を可能とする混和剤組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来、コンクリート製品には、コンクリートの型枠内に注入した後、内部又は外部振動機で締め固めを行う振動製品とパイル、ポール、ヒューム管のように遠心力による締め固めを行う遠心製品がある。

【0003】 これらの製品に使用されるコンクリートは強度を確保するために、高性能減水剤、例えば、ナフタレン系 (ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物)、メラミン系 (メラミンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物) 等の混和剤が必須となっている。

【0004】 しかし、高性能減水剤を添加したコンクリートは一定の流動性 (スランプ値) の発現は可能であるが、コンクリートの粘性が高まり、締め固め性が低下する傾向にある。

【0005】従って、振動製品においてはコンクリートに含まれる気泡と充填時に巻き込んだ気泡が脱泡できずに残り、硬化したコンクリートの表面の美観は著しく悪いものになっている。また、遠心製品は締め固めに要する時間が長く必要となり、生産性が低下する。

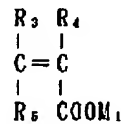
【0006】これらのことから、混和剤組成物として、減水剤を損なうことなく、コンクリート粘性を低下させる混和剤が望まれている。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究の結果、保水性能の大きいアルキレンオキシドを有する分散剤の骨格がコンクリートの粘性の低下に有効であり、しかもアルキレンオキシドの110~300モルの範囲の高付加モル数において極めて有効であることを見出した。更に、消泡剤を加えた分散剤組成物とすることで、コンクリート材料間の摩擦低減や気泡連行の抑制により、表面気泡の低減と締め固めの向上が可能となるものである。

【0008】即ち、本発明は、下記の一般式(A)で表される単量体(a)と下記の一般式(B)及び(C)で表される

一般式(B)



【0012】(式中、 $R_3 \sim R_5$: 水素、メチル基、 $(CH_2)_{m_2} COOM_2$

R_5 : 水素、メチル基

M_1, M_2, Y : 水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、アルキルアンモニウムまたは置換アルキルアンモニウム

m_2 : 0~2の整数

を表す。)本発明に使用する共重合体(イ)と類似構造の不飽和結合を有するポリアルキレングリコールモノエステル系単量体とアクリル酸系及び/又は不飽和ジカルボン酸系単量体との共重合物類としては、公知特許(特公昭59-18338、特公平2-78978、特公平2-7898、特公平2-7901、特公平2-11542、特開平3-75252、特開昭59-162163)がある。しかし、これらアルキレン鎖を持つポリカルボン酸塩をコンクリート製品用混和剤組成物として用いても、コンクリートの粘性の低下が充分ではなく、しかも気泡連行性が大きく、締め固め性の向上や表面気泡の低減には至らない。

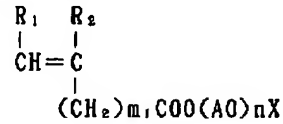
【0013】本発明者等はオキシアルキレン基の鎖長について種々検討した結果、ある特定領域の高鎖長(付加モル数=110~300)範囲において、減粘性が極めて高く、消泡剤と併用することで減粘性と気泡連行性をさらに改善するものである。即ち、公知特許(前述の共重合物に関する特許)のようなエチレンオキシド及び/又は

化合物の中から選ばれる1種以上の単量体(b)とを重合して得られる共重合体(イ)および消泡剤(ロ)を必須成分とするコンクリート製品用混和剤組成物に関する。

【0009】

【化3】

一般式(A)



【0010】(式中、 R_1, R_2 : 水素、メチル基

m_1 : 0~2の整数

AO : 炭素数2~3のオキシアルキレン基

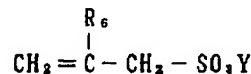
n : 110~300の整数

X : 水素または炭素数1~3のアルキル基を表す。)

【0011】

【化4】

一般式(C)



プロピレンオキシドのモル数が2~100モルの範囲では充分な効果が発現されない。

【0014】本発明の共重合体において、一般式(A)で表される単量体(a)としては、メトキシポリエチレングリコール、メトキシポリエチレンポリプロピレングリコール、エトキシポリエチレングリコール、エトキシポリエチレンポリプロピレングリコール、プロポキシポリエチレングリコール、プロポキシポリエチレンポリプロピレングリコール等の片末端アルキル封鎖ポリアルキレングリコールとアクリル酸、メタクリル酸又は脂肪酸の脱水素(酸化)反応物とのエステル化物やアクリル酸、メタクリル酸又は脂肪酸の脱水素(酸化)反応物へのエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物が用いられる。ポリアルキレングリコールの付加モル数は110~300であり、エチレンオキシド、プロピレンオキシドの両付加物についてはランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれでも用いることができる。ポリアルキレングリコールの付加モル数が110未満の場合は分離抵抗性に劣り、300を超えると流動性が低下する。

【0015】また、一般式(B)で表される化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸及びこれらの金属塩が挙げられる。また、不飽和ジカルボン酸系単量体として、無水マレイン酸、マレイン酸、無水イタコン酸、イタコン酸、無水シトラコン酸、シトラコン酸、

フマル酸、又はこれのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アミン塩、置換アミン塩が使用される。

【0016】また、一般式(C)で表される化合物としては、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、又はこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アミン塩、置換アミン塩が使用される。

【0017】本発明の共重合体を構成する単量体(a)と単量体(b)の反応単位は、単量体(a)/単量体(b) = $0.1/100 \sim 100/100$ (モル比) の範囲が特に、流動性と分離抵抗性に優れる。上記のモル比が $0.1/100$ よりも小さい場合は流動性が低下傾向になり、 $100/100$ よりも大きい場合は分離抵抗性が低下傾向となる。

【0018】本発明の共重合体(イ)の製造法は公知の方法で製造することができる。例えば、特開昭59-162163、特公平2-11542、特公平2-7901、特公平2-7897等の溶媒重合法が挙げられる。

【0019】溶媒重合法において用いる溶剤としては、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、脂肪族炭化水素、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン等が挙げられる。取扱と反応設備から考慮すると水および1~4級アルコールが好ましい。

【0020】水系の重合開始剤としては、アンモニウム又はアルカリ金属の過硫酸塩あるいは過酸化水素等の水溶性の開始剤が使用される。水系以外の溶剤を用いる溶媒重合にはベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等が重合開始剤として使用される。

【0021】また、重合開始剤と併用して、促進剤として亜硫酸水素ナトリウムやメルカプトエタノールやアミン化合物を使用することも可能であり、これら重合開始剤あるいは促進剤を適宜選択して用いることができる。

【0022】本発明の共重合体(イ)の重量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法/ポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算)は、3,000~1,000,000の範囲が良く、5,000~100,000がより好ましい。分子量が大きすぎると流動性が低下し、また分子量が小さすぎると分離抵抗性が低下傾向を示す。

【0023】さらに本発明における共重合体(イ)は、本発明の効果を損なわない範囲内で他の共重合可能な単量体と反応させてもよい。例えば、アクリロニトリル、アクリル酸エステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、スチレン、スチレンスルホン酸等が挙げられる。

【0024】また、本発明における消泡剤(ロ)は特に限定するものではないが、ジメチルポリシロキサンを主成分とするシリコン系消泡剤やポリアルキレングリコール脂肪酸エステルを主成分とする消泡剤が好ましく使用される。

【0025】シリコン系消泡剤としては乳化タイプの水

と相溶性のあるものが好ましく使用される。一例を挙げれば、信越シリコン社製：KM-70、KM-73A等のKMシリーズ、東芝シリコン社製：TSA シリーズ、ダウコーニング社製：FSアンチフォームシリーズ、花王社製：アンチフォームE-20等が挙げられる。

【0026】ポリアルキレングリコール脂肪酸エステルを主成分とする消泡剤としては、花王社製：レオゾールTWL120、日華化学社製：ニコフィックス、フォームレックス797等が挙げられる。

【0027】本発明の混和剤組成物において、共重合体(イ)と消泡剤(ロ)の配合比は、(イ)/(ロ) = $100/0.01 \sim 5.0$ (固形分重量比) 程度であり、 $100/0.1 \sim 1.0$ が好ましく使用される。 $100/0.01$ 未満では消泡効果が充分ではなく、 $100/5.0$ を超えると分散性が低下傾向となる。

【0028】本発明の共重合体(イ)の添加量は、セメントに対して固形分で $0.02 \sim 1.0$ 重量%程度が使用範囲であり、 $0.1 \sim 0.5$ 重量%が好ましく使用される。

【0029】また、本発明の混和剤組成物の添加は、共重合体(イ)と消泡剤(ロ)を予め配合したものを添加しても、あるいは別々に添加してもよく、限定されるものではない。

【0030】本発明の混和剤組成物は、振動機による締め固めを行うコンクリート製品の製造や、重力加速度 $3G \sim 60G$ の遠心力を加えて成型するコンクリート製品の製造に用いる。

【0031】更に、近年振動機を使用しない自己充填性のコンクリートである高流動コンクリートの研究が行われているが、これらのコンクリートを用いたコンクリート製品の製造に混和剤組成物として用いることができる。ここで、高流動コンクリートとは、コンクリートが 45cm (JIS A-1101スランプ試験に準ずるフロー値) 程度以上の流動性を示すコンクリートを表わす。

【0032】本発明の対象となるコンクリートは、セメント、細骨材、粗骨材を主成分とするものであるが、各種の高炉スラグ、フライアッシュ等の各種混和材料を使用することができる。更に、公知の添加剤(材)と併用することができる。例えば、AE剤、AE減水剤、高性能減水剤、遅延剤、早強剤、促進剤、起泡剤、発泡剤、増粘剤、防水剤、防泡剤等が挙げられる。

【0033】

【実施例】以下、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、以下の例における「%」は、特にことわりのない限り、「重量%」である。

【0034】また、実施例中で示す共重合体(イ)の平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー法/ポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算による分子量から求めたものである。

【0035】本発明の重合に使用した単量体(a)の内容

と記号を以下に示す。但し、E0はエチレンオキシド、P0はプロピレンオキシドを表す。

【0036】A-1:メタノールE0・メタクリル酸モノエステル (E0付加モル数=115)

A-2:メタノールE0・アクリル酸モノエステル (E0付加モル数=220)

A-3:メタノールE0・メタクリル酸モノエステル (E0付加モル数=280)

A-4:アクリル酸E0付加物 (E0付加モル数=130)

A-5:アクリル酸P0・E0ブロック付加物(P0付加モル数=10・E0付加モル数=135)

A-6:アクリル酸E0・P0ブロック付加物(E0付加モル数=135・P0付加モル数=5)

A-7:メタノールE0・メタクリル酸モノエステル (E0付加モル数=23) (比較)

A-8:メタノールE0・メタクリル酸モノエステル (E0付加モル数=102) (比較)

A-9:メタノールE0・メタクリル酸モノエステル (E0付加モル数=350) (比較)。

【0037】以下に共重合体 (イ) の製造例を示す。

製造例 1 (混和剤の記号C-1)

攪拌機付き反応容器に水10モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-1 0.09 モルとアクリル酸 1 モル (モル比=9/100)、水 7.5モルを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モル、及び2-メルカプトエタノール 4 g の3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モルを30分かけて滴下し、1時間同温度 (75℃) で熟成する。熟成後95℃に昇温して、35%過酸化水素12 g を1時間かけて滴下し、2時間同温度 (95℃) で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム 0.7モルを加えて中和、分子量22,000の共重合体を得た。

【0038】製造例 2 (混和剤の記号C-2)

攪拌機付き反応容器に水 8 モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-2 0.05 モルとメタクリル酸 1 モル (モル比=5/100)、水 8.5モルを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モル、及び2-メルカプトエタノール 3 g の3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モルを30分かけて滴下し、1時間同温度 (75℃) で熟成する。熟成後95℃に昇温して、35%過酸化水素 9 g を1時間かけて滴下し、2時間同温度 (95℃) で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム 0.7モルを加えて中和、分子量85,000の共重合体を得た。

【0039】製造例 3 (混和剤の記号C-3)

攪拌機付き反応容器に水 5 モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で95℃まで昇温した。A-3 0.002モルとマレイン酸モノナトリウム塩 1 モル (モル

比=0.2/100)、90℃温水15モルを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モル、及び2-メルカプトエタノール 3 g の3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モルを30分かけて滴下し、1時間同温度 (95℃) で熟成する。熟成後95℃で35%過酸化水素 9 g を1時間かけて滴下し、2時間同温度 (95℃) で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム 0.7モルを加えて中和、分子量12,000の共重合体を得た。

10 【0040】製造例 4 (混和剤の記号C-4)

攪拌機付き反応容器に水10モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-4 0.01 モルとアクリル酸 0.9モルとメタリルスルホン酸ナトリウム 0.1モル (モル比=1/90/10)、水 7.5モルを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モル、及び2-メルカプトエタノール 4 g の3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モルを30分かけて滴下し、1時間同温度 (75℃) で熟成する。熟成後95℃に昇温して、35%過酸化水素12 g を1時間かけて滴下し、2時間同温度 (95℃) で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム 0.6モルを加えて中和、分子量 7,200の共重合体を得た。

【0041】製造例 5 (混和剤の記号C-5)

攪拌機付き反応容器に水10モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-5 0.01 モルとメタクリル酸 1 モル (モル比=1/100)、水 7.5モルを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モル、及び2-メルカプトエタノール 1 g の3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モルを30分かけて滴下し、1時間同温度 (75℃) で熟成する。熟成後95℃に昇温して、35%過酸化水素 5 g を1時間かけて滴下し、2時間同温度 (95℃) で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム 0.7モルを加えて中和、分子量105,000 の共重合体を得た。

【0042】製造例 6 (混和剤の記号C-6)

攪拌機付き反応容器に水10モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-6 0.01 モルとアクリル酸ナトリウム 1 モル (モル比=1/100)、水 7.5モルを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モル、及び2-メルカプトエタノール 2 g の3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モルを30分かけて滴下し、1時間同温度 (75℃) で熟成する。熟成後95℃に昇温して、35%過酸化水素 9 g を1時間かけて滴下し、2時間同温度 (95℃) で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム 0.7モルを加えて中和、分子量77,000の共重合体を得た。

50 【0043】製造例 7 (混和剤の記号C-7)

攪拌機付き反応容器に水23モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-2 0.045モルとアクリル酸 0.3モル (モル比=15/100)、水10モルを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液 0.003モル、及び2-メルカプトエタノール 1.2 gの3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液 0.009モルを30分かけて滴下し、1時間同温度 (75℃) で熟成する。熟成後95℃に昇温して、35%過酸化水素 4 gを1時間かけて滴下し、2時間同温度 (95℃) で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.21モルを加えて中和、分子量51,000の共重合体を得た。

【0044】製造例8 (混和剤の記号C-8)

攪拌機付き反応容器に水23モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-1 0.08モルとアクリル酸 0.2モル (モル比=40/100)、水12モルを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液 0.002モル、及び2-メルカプトエタノール 0.6 gの3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液 0.006モルを30分かけて滴下し、1時間同温度 (75℃) で熟成する。熟成後95℃に昇温して、35%過酸化水素 3 gを1時間かけて滴下し、2時間同温度 (95℃) で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.14モルを加えて中和、分子量56,000の共重合体を得た。

【0045】製造例9 (混和剤の記号C-9)

攪拌機付き反応容器に水18モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-1 0.06モルとアクリル酸 0.1モル (モル比=60/100)、水8モルを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液 0.001モル、及び2-メルカプトエタノール 0.3 gの3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液 0.003モルを30分かけて滴下し、1時間同温度 (75℃) で熟成する。熟成後95℃に昇温して、35%過酸化水素 2 gを1時間かけて滴下し、2時間同温度 (95℃) で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.07モルを加えて中和、分子量45,000の共重合体を得た。

【0046】製造例10 (混和剤の記号C-10)

攪拌機付き反応容器に水30モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-1 0.1モルとアクリル酸 0.1モル (モル比=100/100)、水13モルを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液 0.001モル、及び2-メルカプトエタノール 0.3 gの3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液 0.003モルを30分かけて滴下し、1時間同温度 (75℃) で熟成する。熟成後95℃に昇温して、35%過酸化水素 2 gを1時間かけて滴下し、2時間同温度 (95℃) で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.07モルを加えて中和、分子

量72,000の共重合体を得た。

【0047】製造例11 (混和剤の記号C-11)

攪拌機付き反応容器に水10モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-7 0.1モルとアクリル酸 1モル (モル比=10/100)、水7.5モルを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モル、及び2-メルカプトエタノール 4 gの3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モルを30分かけて滴下し、1時間同温度 (75℃) で熟成する。熟成後95℃に昇温して、35%過酸化水素12 gを1時間かけて滴下し、2時間同温度 (95℃) で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム 0.7モルを加えて中和、分子量11,000の共重合体を得た。

【0048】製造例12 (混和剤の記号C-12)

攪拌機付き反応容器に水10モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-8 0.05モルとアクリル酸 1モル (モル比=5/100)、水7.5モルを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モル、及び2-メルカプトエタノール 3 gの3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モルを30分かけて滴下し、1時間同温度 (75℃) で熟成する。熟成後95℃に昇温して、35%過酸化水素10 gを1時間かけて滴下し、2時間同温度 (95℃) で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム 0.7モルを加えて中和、分子量31,000の共重合体を得た。

【0049】製造例13 (混和剤の記号C-13)

攪拌機付き反応容器に水5モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で95℃まで昇温した。A-9 0.005モルとアクリル酸 1モル (モル比=0.5/100)、75℃温水15モルを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モル、及び2-メルカプトエタノール 3 gの3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モルを30分かけて滴下し、1時間同温度 (95℃) で熟成する。熟成後95℃で35%過酸化水素 9 gを1時間かけて滴下し、2時間同温度 (95℃) で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム 0.7モルを加えて中和、分子量25,000の共重合体を得た。

【0050】共重合体の比較重合物の他に、実施例に使用した比較混和剤の内容と記号を以下に示す。

混和剤の記号NS : ナフタレン系混和剤 (マイテイ150 ; 花王 (株) 製)

混和剤の記号MS : メラミン系混和剤 (マイテイ150V-2 ; 花王 (株) 製)。

【0051】実施例に使用した消泡剤 (ロ) の内容と記号を表1に示す。

【0052】

【表1】

消泡剤	内 容	内 容
D-1	東芝シリコンTSA-770	(東芝シリコン社製)
D-2	信越シリコンKM-73A	(信越シリコン社製)
D-3	フォームレックス797	(日華化学社製)
D-4	アンチフォームE-20	(花王社製)

【0053】コンクリート試験の評価方法

コンクリートの配合条件を表2～4に示す。尚、表2は振動締め固めコンクリート製品用配合、表3は遠心力締め固めコンクリート製品用配合、表4は高流動コンクリート製品用配合を表わす。

【0054】

【表2】

コンクリート配合と使用材料

W/C (%)	s/a (%)	単 位 量 (kg/m³)			
		C	W	S	G
40	37	450	167	692	1056
使用材料 W : 水道水 C : 中央普通ポルトランドセメント (比重=3.16) S : 紀の川産川砂 (比重=2.56) G : 宝塚産碎石 (比重=2.60) s/a : 砂/砂+砂利 (容積率)					

【0055】

【表3】

コンクリート配合と使用材料

W/C (%)	s/a (%)	単 位 量 (kg/m³)			
		C	W	S	G
34.5	40	500	173	670	1016
使用材料 W : 水道水 C : 中央普通ポルトランドセメント (比重=3.16) S : 紀の川産川砂 (比重=2.56) G : 宝塚産碎石 (比重=2.60) s/a : 砂/砂+砂利 (容積率)					

20 【0056】

【表4】

コンクリート配合と使用材料

W/C (%)	s/a (%)	単 位 量 (kg/m³)				
		C	W	SI	S	G
45	42.2	370	178	124	745	867
使用材料 W : 水道水 C : 中央普通ポルトランドセメント (比重=3.16) SI : 高炉スラグ (比表面積=6000、比重=2.89) S : 紀の川産川砂 (比重=2.56) G : 宝塚産碎石 (比重=2.60) s/a : 砂/砂+砂利 (容積率)						

【0057】1. 振動締め固めコンクリート製品の評価
表2に示すコンクリート配合で本発明の混和剤組成物と
比較混和剤を添加してスランプ値を10±1cmに調整し

た。その後、マシン油を剥離剤として塗布した直径15cm、高さ30cmの円柱型枠にコンクリートを詰め、テーブルバイブレーターにて15秒間振動充填を行い、試験体を

成型した。硬化後のコンクリート表面にある直径2mm以上の気泡の個数を100cm²の面積について数えて表面美観性を次のように判定した。

- — 4個以下
 △ — 5～19個
 × — 20個以上

更に、JIS A 1101法によりコンクリート製造直後のスランプ値を測定した。試験結果を表5に示す。

【0058】

【表5】

区分	共重合体 (イ)		消泡剤 (ロ)		スランプ値 (cm)	表面美観
	記号	添加量*1	記号	添加量*2		
本発明品	C-1	0.15	D-1	0.20	9.5	○
	C-2	0.15	D-2	0.20	10.0	○
	C-3	0.19	D-3	0.20	10.0	○
	C-4	0.15	D-4	0.20	9.5	○
	C-5	0.17	D-1	0.20	10.5	○
	C-6	0.17	D-1	0.20	9.5	○
	C-7	0.23	D-1	0.20	10.0	○
	C-8	0.25	D-2	0.30	9.0	○
	C-9	0.24	D-3	0.30	9.5	○
	C-10	0.28	D-4	0.30	10.5	○
比較品	C-11	0.24	—	—	9.5	×
	C-12	0.29	D-1	0.30	9.0	×
	C-13	0.44	D-1	0.30	9.5	×
	NS	0.58	—	—	9.5	×
	MS	0.65	D-1	0.30	10.0	×

*1 セメントに対する固形分%

*2 共重合体 (イ) に対する添加量 (固形分%)

【0059】2. 遠心締め固めコンクリート製品の評価
 表3に示すコンクリート配合で、本発明の混和剤組成物と比較混和剤を添加してスランプ値を3±1cmに調整した。その後、φ20cm、高さ30cmの遠心成型用型枠にコンクリートを13kg投入して、遠心締め固めを行った。締め固め時間による硬化コンクリートの強度測定とコンクリートの締め固め程度を肉眼で観察した。遠心条件は重力加速度5Gで1分、次いで15Gで2分、次いで30Gで2分後、4分後、6分後の締め固め程度を測定した。

10 コンクリートの締め固め程度

- — 平滑的に締まっている。
 △ — 内面または外面の平滑性がやや悪い。
 × — 砂利が露出し、内面または外面の平滑性が著しく悪い。

更に、スランプ値と圧縮強度を以下のように測定した。
 ・スランプ値：JIS A 1101法によりコンクリート製造直後の値を測定した。

・圧縮強度：直径10cm、高さ20cmの円筒上供試体を作成し、28日後の強度をJISA 1108法にて測定した。測定結果を表6に示す。

20

【0060】

【表6】

区 分	共重合体 (イ)		消泡剤 (ロ)		スラン プ値 (cm)	遠心時間によるコ ンクリートの締ま り程度			圧縮強度 (kg/cm ²)* ³
	記号	添加 量* ¹	記号	添加 量* ²		2分	4分	6分	
本 発 明 品	C-1	0.13	D-1	0.05	3.0	○	○	○	855
	C-2	0.13	D-2	0.05	3.5	○	○	○	860
	C-3	0.16	D-3	0.05	3.5	○	○	○	833
	C-4	0.14	D-4	0.10	3.5	○	○	○	845
	C-5	0.16	D-1	0.10	3.0	○	○	○	855
	C-6	0.17	D-1	0.10	3.5	○	○	○	815
	C-7	0.22	D-1	0.10	3.0	○	○	○	822
	C-8	0.23	D-2	0.10	3.5	○	○	○	835
	C-9	0.22	D-3	0.20	3.5	○	○	○	840
	C-10	0.24	D-4	0.20	2.5	○	○	○	822
比 較 品	C-11	0.22	—	—	3.0	×	×	○	705
	C-12	0.26	D-1	0.28	3.0	×	△	○	722
	C-13	0.45	D-1	0.20	3.0	×	△	○	730
	NS	0.64	—	—	2.5	×	△	○	802
	MS	0.70	D-1	0.28	3.5	×	△	○	790

* 1 セメントに対する固形分%

* 2 共重合体 (イ) に対する添加量 (固形分%)

* 3 前記遠心条件の 30G の遠心時間 4 分の試験体 28 日後の強度

【0061】3. 高流動コンクリート製品の評価

表 4 に示すコンクリート配合で本発明の混和剤組成物と比較混和剤を添加してスランプ値 55 ± 5 cm に調整した。その後、マシン油を剥離剤として塗布した直径 15cm、高さ 30cm の円柱型枠にコンクリートを詰め、試験体を成型した。硬化後のコンクリート表面にある直径 2mm 以上の気泡の個数を 100cm^2 の面積について数えて表面美観性を次のように判定した。

○ — 4 個以下

△ — 5 ~ 19 個

× — 20 個以上

更に、JIS A 1101 法によりコンクリート製造直後のスランプ値を測定した。試験結果を表 7 に示す。

【0062】

【表 7】

区分	共重合体 (イ)		消泡剤 (ロ)		スランブ フロー (cm)	表面 美観
	記号	添加量*1	記号	添加量*2		
本 発 明 品	C-1	0.26	D-1	0.30	55.0	○
	C-2	0.26	D-2	0.30	57.0	○
	C-3	0.21	D-3	0.30	56.0	○
	C-4	0.28	D-4	0.30	57.5	○
	C-5	0.29	D-1	0.30	54.5	○
	C-6	0.27	D-1	0.40	55.5	○
	C-7	0.31	D-1	0.40	56.0	○
	C-8	0.36	D-2	0.50	58.0	○
	C-9	0.35	D-3	0.60	55.5	○
	C-10	0.39	D-4	0.60	56.5	○
比 較 品	C-11	0.35	—	—	54.5	×
	C-12	0.40	D-1	0.60	53.0	×
	C-13	0.56	D-1	0.60	55.5	×
	NS	3.00	—	—	52.5	×
	MS	3.55	D-1	0.60	50.0	×

*1 セメント（高炉スラグを含む）に対する固形分%

*2 共重合体（イ）に対する添加量（固形分%）

【0063】評価結果

表5、7で明らかなように、本発明の混和剤組成物から製造された硬化コンクリートは表面気泡の低減が顕著であり、表面美観が著しく改善される。また、表6で明ら

かなように遠心時間の短縮が可能となる。従って、表面気泡の補修不要、遠心時間の短縮が可能となり、生産の合理化が計れるものである。